

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—147637

⑮ Int. Cl.³

B 01 J 35/04

// B 01 D 53/36

識別記号

庁内整理番号

7624—4G

7404—4D

⑯ 公開 昭和56年(1981)11月16日

発明の数 4

審査請求 未請求

(全 25 頁)

⑰ 担体部材

⑱ 特 願 昭56—6568

⑲ 出 願 昭56(1981) 1 月21日

優先権主張 ⑳ 1980年 1 月24日㉑ 米国(US)

㉒ 114807

㉓ 発 明 者 ジョセフ・シー・デトリング
アメリカ合衆国ニュージャージー
イ州ジャクソン・カリフォルニア
アドライブ15

㉔ 発 明 者 ジョン・ジュー・ムーネイ
アメリカ合衆国ニュージャージー
イ州ウイコフ・コルゲイトアベ
ニュー85

㉕ 発 明 者 ロバート・エム・スコモロスキ

アメリカ合衆国ニュージャージー
イ州パタソン・イーストウエ
ンティファイフスストリート350

㉖ 出 願 人 エンゲルハート・ミネラルズ・
アンド・ケミカルズ・コーポレ
ーション
アメリカ合衆国ニュージャージー
イ州イセリン・ウッドアベニュー
サウス70

㉗ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

担 体 部 材

2 特許請求の範囲

1. 相対する端面を有する一体となつた本体を含有し触媒促進材料を被覆として沈殿させるのに通している担体部材において、該本体を通り該端面の一方から他方へと多数の流体通路が延び該本体の中で流体流の連絡部を構成しており、該通路はその一端的には多角形をした断面の輪郭を長さ方向に沿つて規定するような寸法と形状をもつた通路壁によつてつくられており、改善点として該通路の内部の隣接した壁の接合部は該壁のフレット部分によりつくられており、該フレット部分は該通路の長さに沿つて延び、2個の通路壁に関し切斷方向に配置されるようにとられた円の一部の少くとも中央部分へと延びるのに十分な長さの凹

だ輪郭の断面を規定しており、その接合部は該フレットにより与えられ、該円の一部は該接合部に隣接した2個の通路壁の各々の公称幅の約15〜40%を占めていることを特徴とする、上記担体部材。

2 該円は2個の通路壁の各々の公称幅の約5〜25%を占めるものとしてとられている特許請求の範囲第1項記載の担体部材。

3 相対する端面を有する一体となつた本体を含有する触媒促進材料を被覆として沈殿させるのに通している担体部材において、該本体を通り該端面の一方から他方へと多数の流体通路が延び該本体の中で流体流を連絡させており、改善点として該通路は、該通路の内部の隣接した壁の接合部を構成するフレット部分によつてその相対する端上で区切られた中央の平らな平面部分を長さ方向に沿つて規定するような寸法と形状をもつた通

略装によつてつくられており、該ファイレット部分は十分に大きな凹んだ輪郭の断面を規定し、該本体が通路を通つて流れる流体媒質から沈殿した耐熱性金属酸化物で被覆された場合、金属酸化物は該壁の該平らな平面部分及び該ファイレット部分の両方に実質的に均一な平均深さまで沈殿していることを特徴とする、上記担体部材。

4 該ファイレット部分は弧状の輪郭をもつた断面を規定する特許請求の範囲第1又は3項記載の担体部材。

5 該ファイレット部分の凹んだ輪郭は実質的に円形の一部の形をしている特許請求の範囲第1又は3項記載の担体部材。

6 該ファイレット部分の凹んだ輪郭は約4〜29ミルの曲率半径を有する特許請求の範囲第5項記載の担体部材。

7 該ファイレット部分の凹んだ輪郭は該通路壁

へと切線方向に臨り合っている特許請求の範囲第1又は3項記載の担体部材。

8 該通路は公称幅が約20〜280ミルであり、該ファイレット部分は該2個の通路壁の各々の公称幅の約5〜40%を占めている特許請求の範囲第1又は3項記載の担体部材。

9 該ファイレット部分の凹んだ輪郭は2個の通路壁の各々の公称幅の約8〜16ミルを占めている特許請求の範囲第1又は3項記載の担体部材。

10 該通路壁の被膜として沈殿した触媒活性成分がさらに含まれている特許請求の範囲第1又は3項記載の担体部材。

11 該触媒活性成分は1種又はそれ以上の触媒活性金属を含む耐熱性金属酸化物を含有する特許請求の範囲第8項記載の担体部材。

12 該触媒活性成分は1種又はそれ以上の白金族金属と随時1種又はそれ以上の亜金属を含む

アルミナを含有する特許請求の範囲第11項記載の担体部材。

13 該本体はジルコン-ムライト、 α -アルミナ、シリマナイト、ケイ酸マンガシ、ジルコン、ベタライト、スピデュメン、コーダイエライト、アルミノケイ酸塩及びムライトから成る群から選ばれた材料から成る特許請求の範囲第1又は3項記載の担体部材。

14 該ファイレット部分は該本体と一体となつている特許請求の範囲第1又は3項記載の担体部材。

15 該流体通路は二等辺三角形、正三角形、矩形、及び六角形から成る群から選ばれた一般に多角形の断面の輪郭を有する特許請求の範囲第1又は3項記載の担体部材。

16 (a) 相対する端面を有する一体となつた本体において、該本体を通り該端面の一方から他

方へと延び、その長さ方向に沿つて該通路の一般的に多角形の形をした断面の輪郭を規定するような寸法と形状を有する多数の流体通路を形成させ、該通路の内部の隣接した壁の接合部は、該通路の長さに沿つてのび2個の隣接した通路壁の各々の断面の公称幅が少くとも約4ミルの長さを占めるように断面の凹んだ輪郭を規定するファイレット部分によつてつくられるようにし、

(b) 該本体を1種又はそれ以上の耐熱性金属酸化物前駆体及び粒子状の耐熱性金属酸化物を含む流体媒質と接触させ、これを該通路壁上に沈殿させ、かつ

(c) 該本体を加熱し該水性媒質を除去し、該通路壁上にそのファイレット部分及び他の部分の両方に関し実質的に均一な平均深さで耐熱性の金属酸化物の被膜をつくる、
工程を特徴とする触媒部材の製造法。

17. (a) 相対する端面を有する一体となつた本体において、該本体を通り該端面の一方から他方へ延びる多数の流体通路を形成させ、その寸法と形状はその長さ方向に均一、該通路内で隣接した壁の接合部を形成し凹んだ輪郭の断面を規定するフレット部分によつてその相対する側面に区切られた平らな中央の平面部分ができるようにし、

(b) 該本体を1種又はそれ以上の耐熱性金属氧化物前駆体及び粒子状の耐熱性金属氧化物前駆体及び粒子状の耐熱性金属氧化物を含む液体媒質と接触させ、これを該通路壁上に沈着させ、

(c) 該本体を加熱し該水性媒質を除去し該通路壁上に耐熱性金属氧化物の被膜をつくり、該フレット部分は、該壁の該平らな平面及び該フレット部分の両方の上に実質的に均一な平均厚さで耐熱性の金属氧化物の被膜をつくるのに十分大きい、

つくる特許請求の範囲第16又は17項記載の方法。

24. 該耐熱性金属氧化物がアルミナである特許請求の範囲第16又は17項記載の方法。

25. 該耐熱性金属氧化物上に触媒促進金属を沈着させる工程をさらに含む特許請求の範囲第16又は17項記載の方法。

26. 触媒促進金属が1種又はそれ以上の白金族金属であり、同時に1種又はそれ以上の卑金属を含む特許請求の範囲第25項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、触媒促進成分がその中に延びた多数の流体通路を有する一体支持部材上に分布した型の触媒に関する。触媒促進成分は流体通路の壁に沈着し、その中を流れるガスのような流体が触媒促進成分と接触する。本発明は特に自動車排ガスの処理に適した支持体を提供するのに適してい

工程を特徴とする触媒部材の製造法。

18. 該液体媒質が水性媒質である特許請求の範囲第16又は17項記載の方法。

19. 断面が弧状の輪郭を規定するように該フレット部分をつくる特許請求の範囲第16又は17項記載の方法。

20. 曲率半径が4~25ミルの実質的に円の一部の断面の輪郭を有するように該フレット部分をつくる特許請求の範囲第16又は17項記載の方法。

21. 少くとも約8ミルの長さを占めるように該凹んだ輪郭をつくる特許請求の範囲第16又は17項記載の方法。

22. 該加熱が約250°~800℃の温度で煅焼する工程を含む特許請求の範囲第16又は17項記載の方法。

23. 該本体と一体として該フレット部分を

るが、これのみに限定されるものではなく、一般に流体を触媒と接触させて処理する場合、例えば汚染物の減少を含むガスの触媒による処理、触媒反応工程触媒による燃焼などに通している。

中に多数の流体通路を有する一体支持部材は勿論当業界においては公知である。例えば米国特許第3,441,381号及び同第3,565,830号においては一体型或いは蜂巢型部材と一般に称せられる型の触媒担体部材が記載されている。これらの担体は不活性の固体の単一又は一体となつた骨格部材から成り、その中に形成されている多数の明確な(障害のない)流体通路が存在し、担体の中を所望の方向に流体が流れ得るようになつている。担体は好ましくは実質的に化学的に不活性な、一般に触媒作用のない堅い固体部材からつくられている。これらの材料は最高1100℃又はそれ以上の温度でその形状と十分な機械的強度を保持

するのて十分な耐熱性があり、そのため自動車の排ガスの処理又はその高温の用途においてこの担体を使用できる。流体通路は一般に互いに平行に配置され、担体の中を一方の面から他の面へと延びており、流体通路は多数の通路壁により規定され、互いに分離されている。

一般に流体通路を通る流体によつて生じる圧力低下を最小にするためには、断面積の開口した通路面積を最大にすることが望ましい。この目的のためには、流体通路の壁は、通常所望の用途に十分な機械的強度と熱応力下における一体性を保持した上で、できるだけ薄くつくられる。一般にこのような担体をつくるのに適した耐熱性材料はジルコン-ムライト、 α -アルミナ、シリマナイト、ケイ酸マグネシウム、ジルコン、ベタライト、スピデュメン、コージエライト、アルミノケイ酸塩、ムライト等のような材料である。上述の米国特許

は $50 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 又はそれ以上であり、多くの触媒反応はこの大きな孔の内部で起る。好ましくは、骨格密度は、孔の容積の 95% 以上が 2000 \AA 以上の直径の孔であり、孔の容積の 5% 以上は 20000 \AA 以上の直径を有するような孔分布をもっている。例えば、一好適具体化例においては、孔の容積の 20% 以上が直径 20000 \AA 以上の孔で与えられている。担体の孔を含む全表面積は好ましくは約 $0.08 \sim 8$ 、さらに好ましくは約 $0.2 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

上述の米国特許第 3565830 号(第 7 欄 72 行から第 8 欄 2 行まで)に示されているように、従来法においては流体通路の断面の形は三角形、矩形、正方形、正弦波形、円又は他の円の形をなしていることができ、担体の断面は格子又は蜂巣状の構造の連続した膜壁を成わしている。同特許の第 8 欄 2 行ないし第 8 行に示されているよ

うに、図 3565830 号に示されているように、ある用途に対しては担体は形が本質的に結晶形であり、得られる多孔度がかなりあることが好ましく、また必要である。

一般に、好適な耐熱性の担体は実質的に化学的に不活性で実質的に触媒作用のない、非光沢性の、到達可能な孔をかなり有する堅い固体材料で構成された固体の、単一又は一体となつた骨格を有する物体である。流体通路の壁は好ましくは大きな孔を有し、これは流体通路と連絡して、担体が触媒材料で被覆された場合到達可能な触媒面を増加させるようにする。典型的な一体となつた担体の流体通路の表面を含む幾何学的な表面積は(滑らかな、非多孔性の表面をもつと仮定すると) 1 g 当たり $0.001 \sim 0.01 \text{ m}^2$ の程度であることができる。しかし担体材料の多孔性を考慮に入れた担体の実際の表面積は通常これよりも何倍も大きく、例え

うに、鋭い鋭角の隅をもつた断面は好ましくないと記載されている。何故ならばこのような隅はガスから錯化合物のような固体を捕集し、これをつまらせたり及び/又は触媒作用をなくさせる可能性をもつからである。またさらに海綿状の通路の壁は一般に強固な一体性物体を与えるのに必要な最低の厚さでつくられていないと記載されている。典型的な壁厚の例は約 $2 \sim 25 \text{ \AA}$ である。

米国特許第 4102980 号においては、静止発生源、例えば燃焼炉から生じる排ガスから有害な成分を除去する触媒接触装置が記載されており、その第 8 図には実質的に正方形の形をしたガス通路を有する一具体化例の断面図が示されている。この図面には通路の角で僅かに丸くなつた形が幾分模式的に示されている。この特許には僅かに丸くなつた隅に関する記載はないが、その特徴は、例示した従来法の具体化例の一つについて以下で

さらに詳細に述べるような組体を作るために使用する製造法で生じる典型的な不規則性であると考えられる。

丸まつた、或いは卵形の断面をもつ流体通路を用いる従来技術の構造についての一つの困難性は通路を規定し分離している壁の少くとも一部が、隣接した通路の間に対し最も近い間隔の所にある壁の必要な最小の厚さよりも必然的に厚いことである。即ち端面の壁の面積は過ましくない程増加し、それに伴いガス流路の開口部により与えられる開いた流路端面の面積が減少する。この問題は多角形の断面、例えば、矩形(正方形を含む)、三角形又は六角形の断面の形の通路を用いることにより避けることができる。例えば米国特許第3,910,770号の第4図参照。矩形又は六角形のような断面形は隣接した通路との間で一般に均一な最小の壁厚で配置することができ、それによつ

膜及び/又は触媒材料が最初蓄積すると、それに対応して隅と隅との間の平らな部分の被覆が薄くなり、従つてより少量の触媒材料しか流体流に露出されなくなる。たとえ被覆の厚さが厚くなるとが経済的にも工業的にも許容されるとしても(実際はそうでない)、隣接した隅の中間にある平らな面上よりも隅の方がなお被覆は厚くなるであろう。本発明の目的は上述の問題を解決することである。

一般的に、本発明に従えば、改善された触媒及び改善された触媒担体部材はそのガス流路が円端(フイレット)(fillet)部分をもつた隅を有する一体となつた触媒担体により与えられ、このフイレット部分は通路の壁の接合部でつくられた隅において、過剰の触媒被覆の蓄積が少くとも実質的に減少又は除去されるのに十分な大きさを有している。フイレット部分はその断面が任意の

て開いた流路面積に比べ端面の壁の面積が過ましくない程増加するのを防ぐことができる。しかしこのような流路通路の多角形の断面形状は、鈍角(八角形の断面)、直隅(矩形的断面)又は鋭角(三角形の断面)の隅の角度が鋭くなるという欠点を有している。鋭い角度の隅は触媒促進材料及び/又はそれを担持する被膜が触媒担体に被覆された場合には問題を生じる。被膜及び触媒促進材料のかかりの量が鋭い角度の隅に蓄積され、処理される流体が隅の被膜及び触媒の最も深く埋まつた部分に効果的に到達するのが妨げられる虞さになる。これによつて少量ではあるがかなりの百分率の被膜及び/又は触媒材料に処理されるべき流体が到達できず、一般的に非効率と無駄が生じる。この問題は触媒促進材料が貴金属である場合、無駄になる。触媒材料が高価であるために経済的な意味においてとくに深刻になる。さらに隅に被

適当な輪郭、例えば平らな面又は弧の形をとることができる。

本発明に従えば、相対する端面を有する一体となつた本体を含有し触媒促進材料が被膜として沈着させるのに適している組体部材において、該本体を通り該端面の一方から他方へと多数の流体通路が延び該本体の中で流体流の連絡部を構成しており、該通路はその一般的には多角形をした断面の輪郭を長さ方向に沿つて規定するような寸法と形状をもつた通路壁によつてつくられており、改善点として該通路の内部の隣接した壁の接合部は該壁のフイレット部分によりつくられており、該フイレット部分は該通路の長さに沿つて延び、2個の通路壁に隣し切線方向に配置されるようにとられた円の一部の少くとも中央部分へと延びるのに十分な長さの凹んだ輪郭の断面を規定しており、その接合部は該フイレットにより与えられ、該円

の一部は該接合部に隣接した2個の通路壁の各々の公称幅の約15%~40%を占めていることを特徴とする、上記担体部材が提供される。

本発明の一実施態様に従えば、フレット部分は断面が弧状の輪郭を規定している。弧状の輪郭は実質的に円形の一部の形をしていてもよく、その曲率半径は4~25ミルである。好ましくは、弧状の輪郭は切線方向に通路壁へと傾斜している。

本発明の他の実施態様に従えば、該通路は、該通路の内部の隣接した壁の接合部を構成するフレット部によつてその相対する端上で区切られた中央の平らな平面部分を長さ方向に沿つて規定するような寸法及び形状を有する通路壁によつて形成されており、該フレット部分は十分に大きな凹んだ輪郭の断面を規定し、該本体が該通路を通して流れる水性媒質から沈殿した耐熱性金属酸化

物部分の該公称幅の約5~40%、好ましくは約10~25%をなしている。

本発明の他の実施態様に従えば、フレット部分は本体と一体としてつくられていてもよく、予備被覆のような方法で既存の本体にフレット部を付加する場合とは異なっている。

本発明のさらに他の実施態様に従えば、次の工程を特徴とする酸媒部材の製造法が提供される。即ち相対する端面を有する一体となつた本体において、多数の流体通路を形成させ、該流体通路は一方の端面から他方の端面へと本体中を延び、長さ方向に沿つて一般的に正多角形の形をした通路の断面の輪郭を規定するような寸法と形状をもち、通路内の隣接した壁の接合部は、通路の長さ方向に沿つて互に隣接した2個の通路の壁の夫々の公称幅が少くとも約4ミルの長になるような凹んだ輪郭をもつ断面を規定するフレット部分によつ

て被覆された場合、金属酸化物は該壁の該平らな平面及びフレット部分の両方に実質的に均一な平均深さまで沈殿するようにされている。

本発明の他の実施態様に従えば、通路壁は最小の厚さが約0.1mmであり、該担体部材は端面の面積1cm²当たり約25~186個(1平方インチ当たり16~1200個)の通路を有している。酸媒活性成分は厚さ約0.0254~0.127mm

(0.0001~0.005インチ)の厚さの層で通路壁上に配置されていることができ、酸媒活性金属を1種又はそれ以上有する耐熱性金属酸化物を含有していることができる。酸媒活性成分は耐熱性金属酸化物としてアルミを含有し、その上に1種又はそれ以上の白金族金属と随時1種又はそれ以上の卑金属(basemetal)を含むことができる。さらに通路壁は、好適な具体化例においては、公称幅が約20~280ミルであり、フレ

てつくられるようにする。次にこの本体を1種又はそれ以上の耐熱性金属酸化物原料と粒状の耐熱性金属酸化物とを含む液体媒質、好ましくは水性媒質と接触させ、これを通路壁上に沈殿させる。しかる後本体を加熱して水性媒質を除去し、通路壁上にフレット部分及び通路壁の他の部分の両方の上に実質的に均一な平均的深さをもつ耐熱性金属酸化物の被覆を生成させる。

本発明のさらに他の具体化例においては、断面が弧状の輪郭を規定するようにフレット部分をつくる工程を含む方法が提供される。このフレット部分は、曲率半径約4~25ミルの実質的に円形の部分の輪郭をもつ断面をなすようにつくることができる。

また他の実施態様においては、上記方法の中に相対する端面を有する一体となつた本体において、該本体を通り端面の一方から他方へと多数の流体

通路が延び、その寸法と形状はその長さ方向に沿い、通路内で通脱した壁の接合部を形成し凹んだ輪郭の断面を規定するフィレット部分によつてその相対する側辺上に区切られた平らな中央平面部分ができるようなものとする工程が含まれることができる。

本発明方法はまた加熱工程の一部として、約 $230^{\circ}\sim 800^{\circ}\text{C}$ で焼成する工程、及びフィレット部分を本体と一体をなしてつくる工程、或いは耐熱性金属酸化物を被覆する前の予備被覆によつて予めフィレット部分をつくつておく工程を含むことができる。

本明細書においては「被膜」という言葉及び「耐熱性金属酸化物」という言葉は活性化された高表面積の金属酸化物被膜、例えば触媒活性金属成分を担持した γ -アルミナを指し、 α -アルミナのような比較的後面積の小さい、触媒として不

の排ガスの処理に用いられるから、これらの通路は拡大図1Aでもつとよくわかるようにガス通路16と示される。ガス通路16は通路壁18によつてつくられている。ガス通路18は端面14から反対側の端面へと担体10の中を延びており、流体流、例えばガスがガス通路16を併て長手方向に担体10の中を流れるように通路が構成されている。第1A図及び第1C図からわかるように、通路壁18はガス通路16が実質的に多角形の形をし、この具体化例では正方形の形をなすような形と寸法でつくられているが、フィレット部分20は例示した具体化例においては輪郭が弧状の凹んだ部分をなし、壁18の隣接した壁との接合部がつくられている。

第1C図に示されているように、通路18の断面の厚さは W によつて示され、幾何学的な正方形 S の近似の断面の幅はガス通路16の断面に重ね

活性な材料（これは予備被膜という）を指すものではない。担体上に沈着した「被膜」又は「耐熱性金属酸化物」は触媒促進金属成分、例えば1種又はそれ以上の白金族金属、単金属、及び単金属酸化物を含んでいるか、その後沈着させられている。本発明の一実施形態に従えば、「予備被膜」を用いて担体ガス通路の隣にフィレット部分をつくつた耐熱性金属酸化物の被膜を沈着させる。

第1図は一般に10により本発明の好適な具体化例を例示する触媒担体を示す。この担体は一体となっており、円筒形の外表面12、1個の端面14、及び第1図では見えないが端面14と同一な反対側の端面を有する一般的に円筒形の形をしている。周縁部における外表面12と反対側の端面との連結部は第1図では14'で示されている。担体10はその中につくられた多数の流体通路を有しており、本発明の好適具体化例ではエンジン

合わせられている。正方形 S の各辺はガス通路16の断面の輪郭により近似された正多角形の断面の公称幅 W を規定している。幅 W は1個の通路壁18の実質的に平らな平面の中央部分から反対側の壁18の中央部分へと垂直に延びた直線距離に対応している。「公称幅」の通路壁という言葉は本明細書においては、フィレットのついた幅を無視した場合（或いは、従来法の構造物についての言葉が用いられた場合には存在しない）通路の断面の輪郭によつて規定された多角形の一辺の断面の幅を意味するのに用いられる。 W は、凹部20を除去した場合、壁18の断面の実際の物理的な幅に対応するであろうが、この場合には断面の輪郭は実質的に幾何学的に完全な正方形である。フィレット部分20の弧状の表面の長さは第1C図では弧 A により幾何学的に示されており、通路壁18の実質的に平らな中央部分の断面における

幅は W' により示されている。

ファイレット部分20及び隣接した壁18によりつくられる凹んだ接合部¹⁹また、ファイレット部分20が平らで、即ち弧状の輪郭ではなく断面が直線になつている場合にも、つけることができることに注意すべきである。それが適当な大きさである限り、平らなファイレット部分も適当な凹んだ接合部を与えるであろう。しかし弧状の凹んだ輪郭は、一般に滑らかな輪郭を与えるから好適である。本明細書においては、「弧状の」という言葉は滑かに曲つた形状ばかりではなく、一般に配列された一連の直線部分をも包含するものとする。

当業界においては、触媒担体10に被覆し、触媒促進材料を沈着させる高表面積の支持物をつくることは公知の手段である。例えば耐熱性の金属酸化物の被覆22(第1A図に示す)は通常触媒促進材料の支持物として与えられている。自動車

例えばニッケル酸化物を含む材料が耐熱性金属酸化物フィルム上に沈着するか又は含浸されている。被覆22の沈着は明示のためにガス流路16の下半分に対してのみ第1C図では破線で示されている。このような被覆は通常第1A図に示すようにガス流路16の各々の実質的に全表面に亘り沈着している。

第1B図は本発明の触媒担体10の断面を示す写真である。これは、隣接した壁18の接合部がこの例では断面が弧状の輪郭を有する凹んだ部分20から成るファイレット部分によつてつくられたらと以外、一般に正多角形(正方形)の断面の壁18によりつくられた多数の流体流路16を有している。耐熱性の金属酸化物支持物上に沈着した触媒促進材料の被覆22はガス流路16の壁を含む担体10の表面に沈着している。

第2図は従来法の実例の対照する写真を示す。この場合には、多数のガス流路16は通路

のエンジンの排ガスの精製用の触媒材料の製造に用いられる一つの方法は、アルミナ、又は少量の、例えば2~10重量%の稀土酸化物のような安定化材料により安定化されたアルミナから成る触媒的に活性化した形のフィルム又は被覆をつくる方法である。触媒的に活性化金属酸化物は、通常厚さ約0.00254~0.127mm(約0.0001~0.005インチ)の多少共連続的な薄い沈着物として単一の一体となつた担体の表面に沈着せられる。耐熱性の金属酸化物被覆は、多孔性構造であり、大きな内部孔容積と高い全表面積を有するという特徴をもっている。一般に、活性をもつた耐熱性金属酸化物フィルムの全表面積は少くとも約25m²/g、好ましくは少くとも約100m²/g金属酸化物である。触媒促進材料、例えば白金単独、又は白金との他の1種又はそれ以上の白金族金属との混合物、及び随時準金属酸化物、

壁18によりつくられ、通路壁18'は正多角形、この場合は正方形のガス流路16'ができるような寸法及び形状をなしている。(本明細書においては、矩形とは正方形の特殊な場合を含むものとする)。通路の壁18'によりつくられる隅には非常に小さい弧状の不整部が存在するのがわかるであろう。この不整部は前述の米国特許第4,102,980号の第8図に記載の例に暗示されており、略々43ミルの通路壁の公称幅に比べ非常に小さいように思われる。この不整部は恐らく担体をつくるのに用いたダイス型の摩耗によつて生じたものであろう。写真に示されているように、この弧状の不整部はそれが非常に小さく、以下に詳細に示すように、隅における被覆22が過剰に厚くなるのを防いだり実質的に減少させたりしないという意味において重要ではない。

第3図は通路壁18''によりガス流路16''の

三角形の形状がつくられている他の従来法の実具体化例の写真である。

第4図はガス通路18''に六角形の断面を与えようとする寸法と形状をもつた通路壁18''が存在する他の従来法の実具体化例の写真である。

第1B図の写真で示される本発明の実具体化例、及び第2、3、4図の写真で示される従来法の実具体化例では、夫々ケイ酸アルミナ・マグネシア材料であるコーセライトを含有する基質から成っている。第2図及び第4図の試料は名古屋のNGKインシュレーター社によりつくられたものであり、第3図の試料は米国ニューヨーク州コーニング(Corning)のコーニング・ガラス・ワークス社によりつくられたものである。

写真の材料は担体部材からつくられたものであり、その各々は下記に詳細に示す同一の方法により被覆され、アルミナに担持された触媒促進材料

れている。被膜22'は三角形のガス通路18''の頂点の角部のついた隅に蓄積し、極端に薄いポケット22A''になつており、平面の壁18''の断面の中心の部分22B''において極端に薄くなっている。

第4図を参照すれば、通路壁18''の接合部でつくられる鈍角はまた22A''で示すように比較的薄いポケットをつくつて被膜をつくる傾向があり、それに対応して22B'で示すように隣接した接合部の間で断面の中心の中央部のある点において薄い部分が生じている。

被覆した壁の接合部によつて生じる角が鋭くなればなる程、接合部によつて生じる隅に過度に厚い、或いは深い被覆材料のポケットが生じるといふ問題が感化する。即ち第3図の三角形の形状は最も感い条件を与え、第4図の六角形の形状は従来法の条件では最も感化の少ない条件を与え、第

の被膜を沈殿させたものである。これらの担体部材を試験した。その試験結果を下記に示す。

第1B図を第2、3及び4図と比較すればわかるように、第1B図の被膜22は実質的に均一な深さで通路壁18の表面上に沈殿している。これとは対照的に、第2図の正方形の断面のガス通路の被膜22'は壁18'の接合部によつて規定された実質的に直角の隅の面の中で22A'の所で非常に強い深さを有していることがわかる。これらの隅の面積の最も内側の部分にはガス通路18'を通してガス又は他の流体流が比較的到達できないであろう。第2図の被膜22'は非常に薄く、通路壁18'の断面の中心部分において殆ど消滅していることもわかる。これは中心部分に最初沈殿した被覆材料が隅に蓄積し、被膜22'の深い「ポケット」がつくられることによるものである。

第3図において、この効果はもつと著しく現わ

2図の直角の形状は中間の状態を与える。従来法の構造物上における被膜は、第1B図の写真に示した本発明の好ましい具体化例によつて与えられるように、通路壁18の内部表面によつてつくられる全周曲に附つて一般的に均一な深さと分布をもつものはない。

上述の顕微鏡写真は第5図の模式図の模式図に示した多角形の断面の流体通路の一般的な場合の理論的な解析と計算を確証する。第5図にはその角度が2αである一対の通路壁18X、18Yの接合部の断面が示されている。活性化された被膜22Xは壁18X及び18Yの内面に沈殿している。壁18X及び18Yは最低の厚さTを有し、図示されていない他の通路壁と一緒になつてガス通路18Xを規定している。

壁18Xと18Yとの接合部につくられた深さの深いポケットから遠い区域にある被膜22Xの

平均厚さは1によつて示されている。この厚さ1はガス通路16Xを流れるガスが容易に到達し得る被膜の厚さである。Rは接合部のポケットの被膜表面の曲率半径である。

接合部の隅にある被膜22Xの点々で描いた部分 A_B は、厚さが1よりも大きいために、ガス通路16Xを流れるガスが容易には到達できない材料の部分を示している。多角形のセル（通路）（例えば正方形、三角形、矩形又は六角形）の一般的な場合に対する過剰の、或いは「埋もれた」活性化された被膜（図5図の点々で示された部分 A_B ）の断面積は次式によつて計算することができる。

$$A_B = (R+l)^2 \left[\cos \alpha - \frac{(90-\alpha)\pi}{180} \right] \quad (1)$$

茲で 2α は隅の角度（度単位）、Rは隅における活性化された被膜表面の曲率半径、lは隅から寄

距離にあるセルの壁に付た被膜の平均の厚さである。この関係式は2個の半径（R+l）によりつくられる変形の面積と、図5図に示された2個の半径によつて張られるセルの壁18y及び18Xの部分から、半径（R+l）の円の扇形部 $(180-2\alpha)^\circ$ の面積を差引いて得られる。断面積 A_B はこれにガス通路に付た単位長さを乗じることにより活性化被膜の容積に変えることができる。細胞の隅の埋もれた被膜 A_B は次のようにして計算によりセルの全被膜の%、 E 、として表わすことができる。

$$E = \frac{100 \cdot A_B}{A_T} \quad (2)$$

但し、 A_T は上述の計算した通路中の被膜の全断面積である。第2、3及び4図における写真の三枚のセルに対するEの特定の値を第1表に示す。

第 1 表

セル中の全被膜の%として表わしたセルの隅における計算された過剰の被膜

セルの幾何学的形状	被膜の厚さ (l)	被膜の曲率半径 (R)	隅における全被膜	隅における過剰の被膜	2α
セル/平方インチ	インチ	インチ	全体の%	全体の%	
正 方 形 300	0.001	0.0168	88	63	90°
正 三 角 形 280	0.0006	0.0173	95	86	60°
六 角 形 300	0.002	0.0203	89	33	120°

第5図の面積 AC は接合区域の隅における被膜22の断面積である。隅の区域の接合部における被膜22の全断面積(第5図の2個の半径 $(R + l)$ によりつくられる上述の変形とこの半径によつて覆られるセルの部分で覆られた面積として定義)は $AB + AC$ である。 AT はセルの各隅における $AB + AC$ とセルの径の残りの(隅でない)隅の1倍との和である。

通路中の蓄積した活性化された被膜の量はセルの開口部の断面の幾何学的形状により変化する。セルの隅の区域の部分に蓄積した被膜22の量は $(AB + AC)$ に隅の数を乗じたものに等しい。上述のように計算されたセルに対する全被膜面積 AT の%として表わされたこれらの量は表A(「隅における全被膜」)に示されており、表Aに示した活性化被膜の平均厚さ及び曲率半径を基礎にして得られる。隅の区域の外側にある被膜

一致する必要はない。例えばファイレット部分の輪郭は円形又は非円形の弧状をなしているか、或いは平らであるか又は平らな隆起状であるか、及び/又は弧状の部分を作している。

このように隅に「ファイレットをつける」一つの効果は開いた流路の面積を減少させ、それによりファイレットのない多角形の形の断面の通路をもつた担体に比べ、一体(となつた)(中空)担体(monolithic carrier)の高比重を増加させることである。しかしこの増加は円形又は卵形の断面の通路を用いて鋭く角ばつた隅をなくすることによつてこうなる増加に比べ非常に小さい。何故ならば円形又は卵形の通路の間には遙かに厚い壁の部分が生じるからである。

いずれの場合においても、本発明により隅にファイレットをつけることにより高比重が低かであるが認められる程度に増加し、開いた流路が低か

である平均厚さ以下の深さで隅の中に「埋もれた」

活性化被膜の量 AB は、式(1)により隣接通路壁により規定される角 2α の関数であり、 2α が鋭くなるに従つて増加する。このように「埋もれた」被膜は残りの被膜に比べガス流路18を流れるガスが到達し難く、或条件下においては、「埋もれた」被膜はガスを処理する上において実質的に効果がないことがありうる。

本発明によれば、通路の隅を少くとも実質的に、好ましくはその全面積に亘り充填するファイレット部分が与えられ、これは従来法においては「埋もれた」被膜(第5図の区域 AB) により占められるであろう。このように、ファイレット部分は半径 $R + l$ の扇形部の中点に少くとも到達するのに十分な深さを有していなければならない。第5図に示すように、この扇形部により AB 及び AC の縁が規定される。ファイレット部分は扇形部と完全に

はあるが認め得る程度に減少することの欠点は、触媒促進材料をより効果的に用いることにより補償されて余りあるものである。

第1図及び第2図の試料は端面1平方インチ当たり400個のセルがあり、壁厚が約8ミルの一体となつた担体部材である。公称の厚さ、即ち通路を横切り通路壁の一般的に平らな部分に対し垂直に測つた距離は約43ミルである。第1図の具体化例における円形弧状のファイレット部分の曲率半径は18ミルであり、セルの壁18に接して位置され、ファイレット部分は通路壁18の公称43ミルの幅の中で約8ミルをなしている。即ちこの部分は通路壁の公称厚さの約18.6%をなしている。

端面1平方インチ当たり400個のガス流路を有する担体部材は普通例えば自動車の排ガスを処理してその中の汚染物質の量を減少させるのに用い

られる。明らかに異つた大きさのガス流路を有する担体部分はこの用途に、及び他の用途に用いられる。例えば、比較的大きなガス流路を成種の用途に用いることもできる。例えば端面1平方インチ当り8又は16箇の流路を有する担体部材も知られている。このような担体部材は流路の壁厚が約50ミル又はそれ以上であり、流路壁の公称幅は約280ミルである。例えば、16箇/平方インチ(248箇/oz)の流路をもつ、コーニング・ガラス・ワークス社製の多孔性セラミックス材料からつくられた一体中空担体は公称幅約211ミル(236mm)、壁厚約39ミルの正方形のセルを有している。同社によつてつくられた1平方インチ当り9箇(L395箇/oz)の流路を有する担体は公称幅約281ミル(7.144in)、壁厚約51ミル(L280mm)の正方形のセルを有している。一般に壁厚は端面の単位面積当りの

ガス流路の数が増加すると共に減少し、壁は十分な強度に見合つてガス流路の面積を最大にするようにできるだけ薄くつくられている。端面1平方インチ当り9、16、200、250、300及び400のガス流路セルを有する担体部材は種々の用途に使用されており、端面1平方インチ当り60、800、1200又はそれ以上のガス流路を有し壁厚が約1~6ミルの担体部材も成種の用途のために開発されている。例えば、コーディエライト(藍晶石)又は同等の材料からつくられた1平方インチ当り1200箇の流路を有する担体は壁厚が1~2ミルであり、流路の公称幅は夫々0.027又は0.028インチである。明らかに、流路の密度は任意の与えられた目的に対して選ぶことができる。当業界公知の方法により金属、例えばステンレス鋼からつくられた担体では端面の単位面積当りもつと多くの流路をつくることがで

き、本明細書に開示したように、本発明の教示によれば特にフレット部分をつくる予備被覆法により利点を導くことができる。

比較的大きなガス流路、例えば担体1平方インチ当り16箇の流路を有する公称幅230ミルの流路を有する担体を用いてさえ、本発明により得られるフレット部分は必ずしもそれに比例して大きさが増加する必要はない。何故ならば被覆被覆材料の沈殿した厚さは通常セルの大きさの増加に比例して増加しないからである。

即ち、1平方インチ当り16箇のガス流路(公称幅約230ミル)を有する担体部材の上でも、1平方インチ当り400箇のガス流路(公称幅約43ミル以上)を有する担体部材の上でも実質的に同じ沈殿の厚さの被覆被覆材料が沈殿するであろう。従つて、セルの大きさに無関係に、流路壁の公称幅の少くとも約4ミルを占め、上述のよう

に隅から半径方向に外側へと延びている十分に深いフレット部分は隅と流路壁の隅でない部分との間での同じような均一な深さの被覆をもたらずような実質的改善を与えなければならない。他方、最大の断面をもつガス流路でさえも約25ミル以上に亘る十分な深さをもつようなフレット部分は本発明の範囲に入るが、この場合には端面の面積のより大きな部分をガス流路に対して閉じてしまうという不利点を招き被覆の深さが均一であることに釣り合う利点はおそらくないであろう。大きなガス流路に対しては、25ミル以上に亘るフレット部分は、特に通常でない程厚い被覆被覆材料を用いる場合には有利なこともあろう。しかし大部分の用途に対しては、ガス流路壁の公称幅の約4~25ミル、好ましくは約8~16ミルに亘るフレット部分が好適である。当業界の専門家は本明細書を読み理解した上で、流路の大きさ及

び使用する触媒被膜の種類及び厚さに依存して、フイレット部分の最適の大きさを容易に決定することができよう。

この大きさの他の限界においては、ガス流路が非常に小さくなりその中の圧力低下が著しくなるか、又は触媒被膜が通路を完全にづまらせるようになる点に達することは明らかである。一般に少くとも約10ミル、好ましくは少くとも約20ミルの公称値を有するガス流路が大部分の用途に対して必要とされるように思われる。

通路壁の接合部によりつくられる隅のフイレット部分は通常の製造方法によりつくることができる。例えば多孔性のセラミックス材料例えばコーージェライトからつくられた耐熱性の一体中空担体の場合には、製造工程に用いられる焼成を適当に変形することにより丸まつた隅を担体と一体となつてつくることが便利である。別法としては、

深く埋め込まれてしまい有効でなくなるという問題が解決される。一様な、均一に分散した予備被膜を得る際の実質的な困難と、予備被膜が壁の平らな部分に蓄積しこれを不必要に厚くする傾向とのために、担体材料はその一部として一体となつてつくられたフイレット部分をもつようにつくることが好ましい。しかし予備被膜を行なう場合の例を次に示す。

実施例 1

粒度が20メッシュより小さい α -アルミナ(アラシダム)の粉末40.0gをボール・ミルの中に入れ、80.0mlの蒸留水及び5.0gの濃硝酸を加えて予備被膜材料をつくる。この混合物を95rpmで16時間ボール・ミルにかけた。得られた α -アルミナの粉末の泥漿(slip)83.0gの重さは1.263gであり、pHは1.9であつた。長さ3インチで79.5単位を有する、壁厚8ミル、

通常の多角形の断面のガス流路を有する中空一体となつた担体部材を予備被膜材料で被覆した後、これを乾燥することができる。この予備被膜材料は触媒材料支持被膜と同様に、隅に蓄積し、隅の部分にフイレットのついた、通常は弧状の隅の形の断面を与える傾向があるものである。乾燥後予備被膜担体を煏焼し、予備被膜材料をガス流路の壁にしつかりと接合させることができる。しかる後、触媒促進被膜、例えば貴金属触媒で含浸した活性アルミナを含有するものを予備被覆した担体に被覆することができる。

予備被覆法においては、被膜材料が触媒促進被膜材料に関し第2、3及び4図で示したように隅に蓄積する傾向のために利点をもっている。貴金属を全く含まないか、又は他の高価な触媒促進材料を含まない予備被覆材料を用いると、高価な触媒促進材料、例えば貴金属触媒が隅にあまりにも

1インチ当りの波形が8個のアメリカン・ラヴァ(American Lava)社製の一体となつた担体をこの泥漿に1分間浸漬し、水切りし、過剰の泥漿を圧縮空気で吹飛ばした。長さ3インチ× $3\frac{7}{8}$ インチ× $3\frac{13}{16}$ インチの一体中空体(monoblock)は平らな帯状部分(strip)と波形の帯状部分とが交互に存在するセラミックス材料によりつくられたガス流路を有する種のものであつた。この波形の帯状部分の一般的に正弦波状の輪郭を規定するために頂点の所で丸まつている。従つてこのガス流路は断面が一般的に正三角形をした輪郭を規定しているが、波形の部分は丸まつた頂角を有している。次にこの一体中空体を110℃の空気中で2時間乾燥した後、500℃の空気中において2時間煏焼した。この一体中空体の重さは泥漿に浸漬する前において38.8gであり、煏焼後の重さは40.3gであり、従つて1.5gの

α -アルミナ粉末が予備被覆として一体中空体に被覆してした。

一体中空体の中に最初存在した角ばつた隅はそこに著した予備被覆材料により充填され、前以つて鋭い角ばつた隅に凹んだ弧状の輪郭を与えていることが観察された。

実施例 1 A により実施例 1 の予備被覆担体から触媒部材を製造する方法を示す。

実施例 1 A

実施例 1 の予備被覆した担体を酸化セリウム（アルミナ及び酸化セリウムの全量に關し 10 重量%）で安定化された γ -アルミナ及び触媒促進金属として白金及びパラジウムを含む触媒促進層で被覆した。触媒促進材料は酸化セリウムで安定化されたアルミナ粉末 400 g をテトラミン白金ジヒドロキサンド及びテトラミン・パラジウム・ジヒドロキサンドの溶液に加えることによりつくつた。

である。1 種又はそれ以上の卑金属を白金族金属と共に用いることもできる。例えば 1 種又はそれ以上のマンガン、鉄、コバルト、ニッケル及びレニウム、好ましくはニッケル酸化物の形をしたニッケルを卑金属触媒として用いることができる。明らかに、本発明の担体は適当な触媒促進被覆材料と共に用いられる。

好適な耐熱性酸化物フィルム又は被膜は金属酸化物被膜 1 g 当たり少くとも約 25 m^2 、好ましくは少くとも約 50 又は 100 m^2 の全表面積をもつものである。このような酸化物は適当な金属酸化物の水和物を少くとも部分的に脱水し、約 150° ~ 800°C の温度又はそれ以上の温度で煏焼して活性化することによりつくることができる。最も好適な活性金属酸化物フィルム、特に自動車排ガスの処理に用いるものは主として γ -アルミナから成るアルミナ・フィルムである。このようなフ

特開昭56-147637 (14)

この混合物を乾燥し、マッフル炉中で 1 時間 500°C で煏焼した後、乾燥した粉末を 800 m^2 の蒸留水と 12 m^2 の濃硝酸と共にボールミルの中に入れ、この混合物を 18 時間 93 r.p.m. でボールミルにかけた。このようにして得た触媒泥漿 1170 g、895 m^2 を回収した。泥漿の pH は 6.2 であつた。予備被覆した一体中空体を 1 分間触媒の泥漿の中に浸漬し、取除き、過剰の泥漿を圧縮空気で吹飛ばした。浸漬した一体中空体を 2 時間 110°C で乾燥した後 500°C で 2 時間煏焼した。

本発明の好適具体化例においては、隅にフィレット部のついた一体中空担体は耐熱性金属酸化物フィルム又は被膜が沈殿したもので不連続的な、或いは好ましくは連続的な沈殿又は被膜を有している。金属酸化物被膜は触媒材料、例えば貴金属触媒のための高表面積の支持体を与える。好ましくは、貴金属触媒は 1 種又はそれ以上の白金族金

フィルムは本発明によりいくつかの方法により担体上につくり沈殿させることができる。例えば水和したアルミナゲルを担体上に沈殿させることができ、これを後で乾燥し煏焼して水和した水を除去し、活性な γ -アルミナにすることができる。好適な活性な耐熱性金属酸化物は約 150° ~ 880°C で、好ましくは約 450° ~ 550°C の温度で、水和アルミナで被覆した担体を乾燥し煏焼することにより得られる。

耐熱性金属酸化物の被膜又はフィルムを担体につける一つの方法は、一体中空の担体を耐熱性酸化物を与える金属の塩の溶液に浸漬し、浸漬した溶液を煏焼して沈殿した金属塩を分解し金属酸化物にする工程を含有する方法である。この方法は一般に満足な厚さのフィルム層を得るためには数回浸漬し煏焼することが必要である。好適な方法では、耐熱性酸化物粒子自身の水性懸濁液、分散

膜又はスラリーの中に一体中空担体を浸漬し、浸漬した担体を乾燥し上述のようにそれを煏焼する工程が含まれる。この方法では、例えば約10～70重量%の固体分含量のアルミナの粒子の懸濁液、分散液又はスラリーを用い適量のアルミナを単一被膜で担体上に沈殿させることができる。活性アルミナ粒子の水性分散液は約15～50重量%の固体を含むことが好ましい。好適方法では、触媒活性を有するアルミナ粒子の水性懸濁液、分散液又はスラリーをつくり、この混合物を湿式研削又は混練にかけ、アルミナ粒子を微粉末にし、それによつて上述のような所望の粘度と固体分含量を有するチキソトロピー性を有する泥漿をつくる工程が含まれる。次に一体中空担体を泥漿に浸漬し、過剰の泥漿を圧縮空気で吹飛ばし、高温空気で浸漬した担体を乾燥し、その後前述のようにして煏焼する。煏焼は空気中で行なうか、又は他の

ガスと接触させるか、又は真空中で行なうことができる。450～550℃の好適な温度での煏焼を含むこの方法によれば、主として触媒活性のある γ -アルミナから成り、表面積がアルミナ1g当たり少くとも25m²、好ましくは少くとも100m²のアルミナ被膜が得られる。他の方法としては耐熱性金属酸化物粒子をも含んだ耐熱性酸化物を与える金属の塩の溶液を用いる方法である。

触媒活性をもつた金属はこのようにして得られたアルミナ担体被膜上に分散している。例えば1種又はそれ以上の白金族金属、好ましくは金属を含むものが、接触酸化又は燃焼法に適した触媒を与える。1種又はそれ以上の白金族金属を単金属の酸化物、例えば酸化ニッケルと組合わせると、米国特許第4,157,316号記載の如く自動車の排ガスを処理し、同時に酸化窒素を還元し、一酸化炭素と炭化水素とを酸化するのに適した触媒が

得られる。触媒金属は、担体上に沈殿させる前又は後のいずれかで、耐熱性金属酸化物粒子をこの金属の水溶性化合物の溶液で含浸することにより被覆することができる。例えばクロロ白金酸を用いアルミナ粒子を含浸し、次いで煏焼及び/又は還元工程を用い金属白金をアルミナ上に固定することができる。硝酸ニッケルを用いアルミナ粒子をニッケル化合物で含浸し、次いで煏焼して硝酸塩を酸化ニッケルにすることができる。別法としては1種又はそれ以上の触媒用金属又は金属酸化物を極めて細かい固体粒子として加えることができる。

慣用の、実質的に正方形の断面をもつ流体通路従米法の担体部材の貴金属触媒、及び平発明のフイレットのついた構造を有するガス通路を用いた担体部材貴金属触媒を用いて相対的効果を試験するため、次のようにして、そのような担体上の触

媒の代表的な試料をつくり、試験した。

実施例 2

5重量%の酸化セリウムで安定化された γ -アルミナ50.5gをブレイクスリー (Blakeslee) 遊動混合器中に入れることにより触媒泥漿材料をつくる。36.6gのモノエタノールアミン中にH₂Pt(OH)₂を溶解した溶液の容積を蒸留水で450ccに調整する。この溶液を混合器中の粉末に加え、5分間混合する。白金の全添加量は0.1gである。

3.7gのRh(NO₃)₃溶液(Rh 1.275重量%)を蒸留水で希釈して最終容積を500ccにし、この溶液を混合器に加え、さらに5分間混合する。ロジウムの全添加量は0.5gである。

混合器に35ccの水酢酸を加え、さらに10分間混合する。この材料をポール・オー・アッベ (Paul O. Abbe) 社製の容量0.5ガロンの

バシリ (Bacilli) 型のリユマール (Lumard) のボールミルに移し、857gの酸化エツケル粉末、1.00の2-オクタノール及び70.00の蒸留水をボールミルに加え、得られたスラリーを約17時間攪拌する。

このようにして得られる泥漿を取出す。その粘度は59センチポイズ、pHも7、固体分含量45.8重量%である。

実施例 3

二つの異なる型の一体中空体を次のようにして実施例2で得られた酸媒促進泥漿で被覆した。型Aの一体中空体は名古屋のNGKインシュレータ社製のコージュライト一体中空体である。この一体中空体は端面1平方インチ当りに400個の流路を有し、流路の壁厚は8ミルであり、ガス流路の断面の輪郭は正方形である。型Bの一体中空体もNGKインシュレータ社製のコージュライト

一体中空体であり、端面1平方インチ当りの流路の数は400であり、流路の壁厚が8ミルである。一体中空体Bは本発明の教示によりつくられた組体であり、流路は断面が一般的には正方形であるが、隣接した流路の壁の接合部においてフィレットのついた隅を有している。本発明のこの具体化例においては、フィレットのついた隅は丸まつた隅であり、これは曲率半径が8ミルで約90°の角を張る弧状の凹面の輪郭を有している。

1個の型Aと1個の型Bの一体中空体を夫々実施例2で得られた酸媒泥漿で被覆した。さらに5個の型Bの一体中空体を同じよつてつくつた泥漿で被覆したが、貴金属の成分の量は下記第1表に記載された酸媒上で異つた貴金属充填量を与えるように調節した。夫々の場合、一体中空体を泥漿に被覆し、室温において2分間その中に保持した。次にこの一体中空体を泥漿から取出し、水切りし、

過剰の泥漿を圧縮空気で吹飛ばした。次に一体中空体を約12時間110℃の空気中で加熱した。しかる後乾燥した一体中空体を空気中で15分間300℃で燃焼した。型Aの一体中空体の典型的な断面を第2図の透視図で示す。また型Bの一体中空体を第1図に示す。このようにして得た8個の酸媒部材の規格を次に示す。

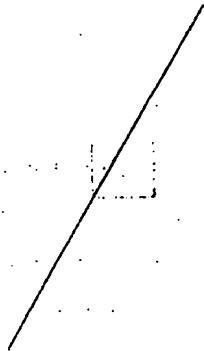


図 1 概

試験用一体中空体触媒部材

貴金属充填量
試験片1立方フット当りの ρ

試験片 番 号	参照番号	一体中空 体 の 型	ターゲット	XRF* 基 準	AC* 基 準	触媒被覆充填量試 験片1 m^3 当りの ρ
1)	10987-28-15	A	40	37.1	40.3	207
2)	10987-28-17	B	40	39.7	40.3	207
3)	10987-30-11	B	35	34.5	34.1	200
4)	10987-29-1	B	30	32.3	31.8	215
5)	10987-31-24	B	25	21.8	23.2	190
6)	10987-32-23	B	20	27.9	19.6	201
7)	11043-22-1	B	15	15.7	14.9	203
8)	10987-29-2	B	30	34.1	28.7	196

*) 注 XRF=被覆した中空体の蛍光X線分析により測定。

AC=沈着した被覆の測定量及びその貴金属含有計算量から計算。

各片はNiOとして計算して $0.3\text{g}/\text{m}^3$ の酸化ニッケルのターゲット充填量を有し、その貴金属は白金とロジウムであり、Pt:Rhの重量比は12:1である。各片は円筒形であり、円形の端面の直径は9.1cm、長さは7.6cmである。

第1表の触媒部材は自動車のエンジンの排ガス中の汚染物の所謂三成分変換、即ち炭化水素及び一酸化炭素の酸化と酸化窒素の還元とを同時に行なうのに適している。

第1表の試験片を下記のようにして老化させた後エンジンのダイナモーター試験を行なった。この試験結果によれば、本発明のフィレットつきの隅をもつた一体中空体では貴金属の充填量を減少させても、従来の正方形のガス流路を有する他の点では同等な一体中空体に比べ三成分変換の酸化及び還元活性を低下させることはないことが示された。自動車排ガス用の触媒装置における慣用

的方法では、触媒1立方フット当りの貴金属の充填量が約40gであることに注目すべきである。貴金属の使用量を最小限度にすることが経済的に望ましいことは明らかであるから、貴金属の充填量が40g/立方フットであるということは、この変換基準を達成するための略々最低の貴金属充填量であると考えられることができる。第1表の試験片1~8は下記の第2表の三モード老化サイクルを50回繰返してエンジンの排ガスを通すことにより老化させた。



第 2 表

三モード変換老化サイクル

モード	時 間 (分)	触媒入口 温度 (℃)	模擬速度 マイル/時
アイドリング (Idle)	15	21.6 ± 2.8	0
高 速	20	70.4 ± 2.8	55
中間速度	205	53.8 ± 1.7	40

第2表の50回のサイクルは200時間の操作
を要し、これは7.454マイルの走行のエンジン
の運転と等価である。老化させた後この触媒を用
いエンジンの排ガスを処理し、エンジンの排ガス
流に付着させた8個の反応室から得られた典型的
な変換データを下記第3表に示す。

第 3 表

典型的な変換データ

480℃、80,000VHSV、±0.3A/F、1ヘルツ

汚染物質変換率 (%) *

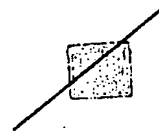
空気対燃料の比 (A/F)	HC			CO			NOx		
	1455	1465	1475	1455	1465	1475	1455	1465	1475
試験片番号 1)	60	84	94	39	78	100	88	96	70
試験片番号 2)	62	86	94	38	82	100	89	96	72
試験片番号 3)	60	88	93	40	80	100	90	96	76
試験片番号 4)	65	88	93	40	82	100	91	96	76
試験片番号 5)	64	87	93	35	82	100	90	96	77
試験片番号 6)	62	86	94	43	82	100	88	96	72
試験片番号 7)	64	90	94	34	80	100	89	94	71
試験片番号 8)	60	88	94	40	80	100	88	96	72

* 酸化 (CO 及び炭化水素 (HC)) 及び還元 (NOx) される成分の初期濃度対無害成分 (CO₂、H₂O、N₂) の%

與つた試験片に対し触媒と接触させる前の排気
流中の特定の汚染物全部の%変換率を比較すると、
本発明の一具体化例に従つたファイレット付きの隅
を有するガス流路を有する触媒部材に対しては、
活性水準は広い範囲の貴金属充填量には実質上無
関係であることが示される。試験片1及び2に対
する対照データによれば、従来法の型の試験片1
と本発明の具体化例の試験片2の間において同等
の貴金属充填触媒の特性は実質的に同等であるこ
とがわかる。触媒部材1立方フィート当り40g
のターゲット充填量において、本発明の一具体化
例によるファイレット付きの隅をもつた一体中空体
は、従来法の試験片に比べ0~約3%高い変換率
を与えた。

他の試験においては、実施例3のA型の一体中
空体の担体を有する4行の触媒試験片を実施例3
と全く同様に被覆し、触媒部材1立方フィート当

り40gの貴金属のターゲット充填量を与えた。
実施例3のB型の4個の一体中空体を同様に被覆
したが、触媒泥漿中の貴金属の量を減少させて、
触媒部材1立方フィート当り32gのターゲット
充填量とした。これらの8個の触媒試験片を第2
表に示した3モード老化サイクルを45回繰返し
老化させ、180時間老化させた触媒を得た。こ
れは6741マイルのエンジン走行操作と同等で
ある。老化後触媒を試験し、空気対燃料比を3通
りに変化させ夫々の使用特性を比較した。本発明
の具体化例を被覆す4個の触媒部材上の貴金属充
填量が著しく低いにも拘らず、下記第4表からわ
かるように実質的に同等の結果が得られた。



第 4 表

TWC活性の直接比較

エンジンによる老化、マイル/時間	6741/180
温度 (°C)	482
空間速度 (VHSV)	80000
A/Fの変動、A/F	±0.3(1H%)
貴金属充填量、(g/立方フィート)	

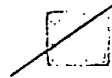
正方形の隅 40

ファイレット付きの隅 32

A/F比、A/F 変換率 (%)	1455			1465			1475		
	HC	CO	NOX	HC	CO	NO	HC	CO	NOX
正万形の隅 (従来法)									
平均標準偏差	520	500	808	755	700	925	908	940	885
ファイレット付きの隅	18	0	48	17	08	13	29	36	19
平均標準偏差	505	500	785	783	700	943	900	943	885
	06	0	51	29	08	20	29	26	15

両方の型の一体中空体の4個のTWC触媒コアに基づく平均。

他の点では同一のファイレット付き及びファイレットなしの一体中空担体に種々の貴金属充填量を用いその使用特性を比較するために、実験室断熱反応器中においてライト・オフ(light-off)試験を行なった。ライト・オフ試験によれば夫々の汚染物質の初期含有量の特定の割合が変換される最低温度が測定される。一般にライト・オフ温度は、ファイレット付き及びファイレットなしの一体中空体のいずれに対しても貴金属充填量が増加すると共に低下する。一般に、ファイレット付き及びファイレットなしの一体中空体のライト・オフ使用特性は同様であり、ファイレット付きの一体中空体の嵩比重及び開いた流路面積でされファイレットなしの一体中空体に比べて異っている。ライト・オフ温度を比較した結果を下記第5表に示す。



第 5 表

ライト・オフ温度の比較

番 号	セルの形状	貴金属充填量	ライト・オフ温度 (°C) *							
			CUの変換に対し				炭化水素の変換に対し			
			25%	50%	75%	90%	25%	50%	75%	90%
10987-28-15	正 方 形	40g/ft ³	465	485	505	525	450	475	510	635
10987-28-17	ファイレット付き	40	480	480	500	525	465	485	530	630
10987-30-11	"	35	465	485	510	530	475	500	530	670
10987-29-1	"	30	480	495	510	530	480	500	535	675
10987-31-24	"	25	485	500	520	545	490	510	555	710
10987-32-23	"	20	480	495	520	540	485	505	550	685
11043-22-1	"	15	490	510	530	550	500	520	565	700
10987-29-2	"	30	480	495	510	530	485	500	540	680

(注) 1 すべての触媒は直径 1/2 インチ、長さ 3 インチの円筒形一体中空担体であり、ライト・オフ活性を調べる前にエンジン・ダイナモメータにより 6541 マイルの老化を行なった。

2 ガス流速 (VHSV) = 40,000 / 時間

- 3 ガスの組成 $O_2 = 30\%$ 、炭化水素 $=300\text{ ppm}$ 、(240 ppmのプロピレンと60 ppmのプロパン*)

$$H_2O = 10\%、CO = 0.8\%、H_2 = 0.27\%、$$

$$NO = 500\text{ ppm}、CO_2 = 10\%、残りはN_2$$

すべてのガス組成は容積%。

- 4 変換率*)は酸化される成分の初期濃度対無害ガス(CO_2 及び/又は H_2O)の濃度の比として表わされる。

これらのデータ及び表によれば、本発明に一体中空触媒は自動車のエンジンの排ガスから8種の主要な汚染物質を除去する上にわいて著しく高い貴金属充填量を有する従来触媒の効果と同等な効果を示すことがわかる。一般に担体部材が隣接した通路壁の接合部においてフィレット付きの形状をもつように本発明に従ってつくられた場合、貴金属はその他の点では同等な従来の担体部材に比べ少くとも約20%減少させることができ、しかも同等な触媒活性を得ることができる。

本発明のフィレット付きの構造を有する担体部材について、貴金属充填量を50%減少させ、従来の担体部材と比較する同様の試験を触媒について行なった。即ち貴金属充填量を夫々20g/立方フィート及び40g/立方フィートとして試験を行なった。本発明の担体では貴金属を50%少く用いているにも拘らず、一酸化炭素と炭化水素の

酸化活性は試験した両者について実質的に同じであつた。本発明の担体(貴金属50%減)の酸化窒素還元活性は従来法の貴金属をはるかに多量に含む担体に比べ、使用した空気/燃料比に依存して僅かに約2~11%減少しただけであつた。

実施例1の予備被覆方法で製造し、実施例1Aの方法で貴金属触媒を含浸させてつくった触媒一体中空体を製造し、従来技術の教示に従ってつくつたその他の点では同一の一体中空体、即ち予備被覆工程を行なわず、貴金属触媒を高濃度で含む従来法の一体中空体と比較した試験を行なった。両方の触媒共セリアで安定化されたアルミナ被覆上に白金及びパラジウムを担持した触媒である。従来法の触媒は0.03重量%の白金と0.015重量%のパラジウムを含んでいた。本発明の予備被覆触媒には0.017重量%の白金と0.008重量%のパラジウムを有していた。貴金属含有量が著し

く低いにも拘らず、本発明の予備被膜触媒は同等な使用特性を示し、一酸化炭素の酸化については特性はむしろ良好であつた。

本発明の担体の形状により担体部材上に沈着させる貴金属の量を著しく減少させ、しかも酸化及び還元反応の両方に対して同等な触媒効果を得ることができることは明らかである。本発明は次のような理論に拘束されるものではないが、隣接した通路壁の接合部のフイレット付きの形状により、流体通路を流れる処理されるべきガス（又は液）の効果に關し触媒材料があまりにも深く「埋め込まれ」すぎるのが防止されるためであると云うことができる。

「死んだ空間」、即ち単一の模様でかこまれな空間が生じることなく、繰返される連続的な蜂巢型の模様で配列し得る幾何学的な多角形としては6が最大の数である。従つて通常担体の端面の

線状の触媒促進材料を沈着させるのに適した一休中空担体に適用できることがわかるであろう。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施態様をなす中空一体の触媒担体の見取図、第1A図は第1図の担体の端面に平行な平面に沿つてとつた拡大部分断面図、第1B図は第1A図に対応する断面を示す本発明の具体化例の倍率50倍の写真であり、第1C図は第1A図の流体通路の一つの拡大図である。第2図は従来法の具体化例を示す第1B図に対応した倍率50倍の写真であり、第3図は他の従来法の具体化例を示す第1B図の対応した倍率50倍の写真であり、第4図はさらに他の従来法の具体化例を示す第1B図に対応する倍率50倍の写真であり、第5図は典型的な流体通路の隣接した通路壁の接合部を示す模式図であり、隣接した壁の接合部の角度とその上に沈着した被膜の深さとの

単位面積当りの附いた被膜面積の大きさを最大にすることが望ましいから、従来法で用いられたガス通路の公称的な多角形の断面の輪郭は3、4又は6角形であり、二等辺三角形、正三角形、菱形（正方形を含む）又は正六角形の断面の輪郭が用いられて来た。従つて、従来法の構造物の隣接したガス通路の間の最大入射角は第A段に示されるように120°である。本発明の一実施態様によるフイレット部分はこの入射角が120°より大きいことが好ましく、フイレット部分と隣接した通路壁との間の接線入射角は本願における記載の目的には180°（0°ではない）と考えらべきである。

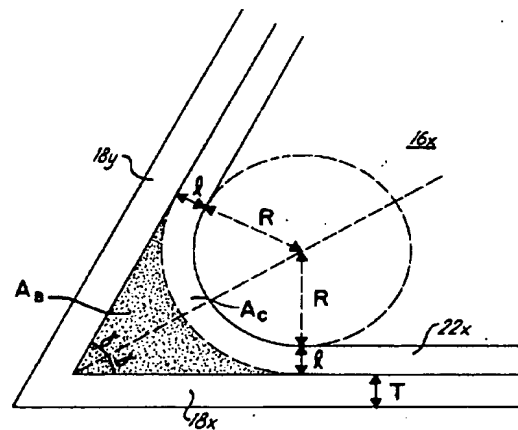
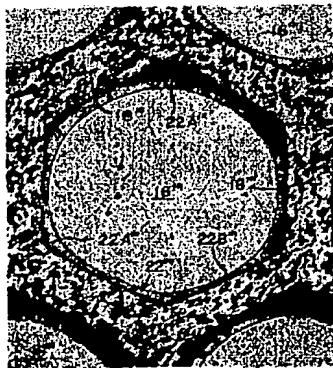
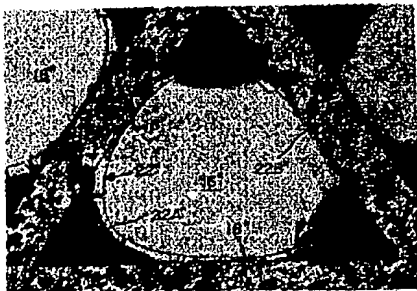
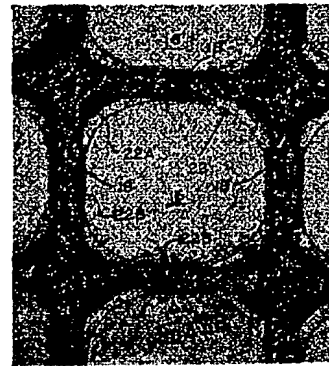
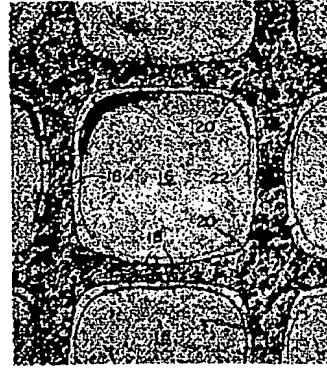
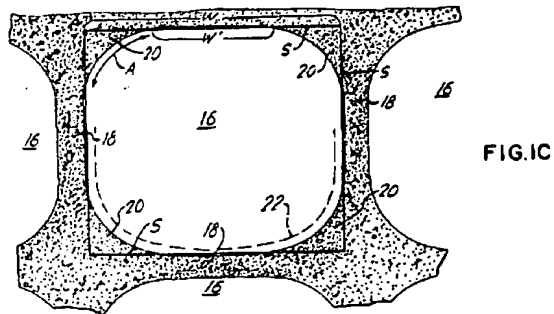
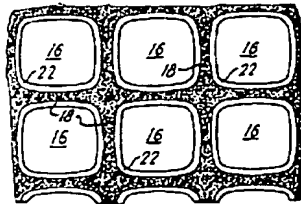
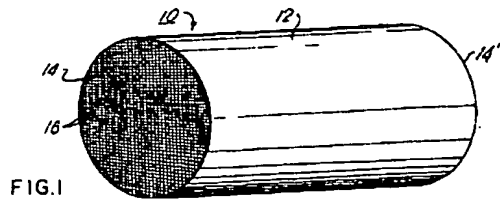
以上本発明を本発明の好適具体化例について説明して来たが、当業界の専門家には以上の明細書の説明を読み理解した上で、本発明はこれら特定の具体化例に限定されるものではなく、一般に被

幾何学的關係を示す。

特許出願人 エンゲルハート・ミネラルズ・アンド・ケミカルズ・コーポレーション

代理人 弁理士 小田島 平 吉





手 続 補 正 書 (方式)

昭和56年5月25日

第1頁の続き

②発 明 者 サウル・ジー・ヒンデイン
アメリカ合衆国ニュージャージー
イ州メンダム・クノルウツドト
レイルイースト3

特許庁長官 池田 春 樹 殿

1. 事件の表示

9344456-6568号

2. 発明の名称

出庫部材

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ニュージャージー州イサイセリン・ウツド
アベニューサウス70名 称 エンゲルハート・ミネラルズ・アンド・ケミカルズ・コ
(氏名) ーポレーション

4. 代 理 人 〒107

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
日本自転車会館

氏 名 (6078) 弁護士 小 田 島 平 吉



5. 補正命令の日付

昭和56年4月28日(発送日)

6. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の図及び
図面

7. 補正の内容



(1) 本願明細書76頁7行、10行、12行及び

13行の「写真」の記載を

「拡大図」

に訂正する。

(2) 図面(第1図、2、3、4図)を別紙の通り

補正する。

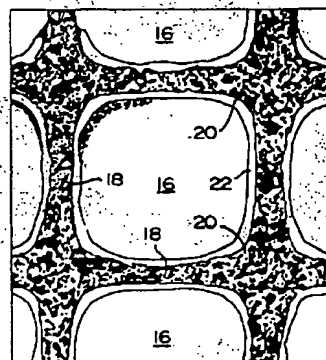


FIG. 1B

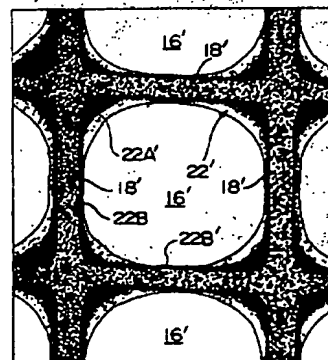


FIG. 2

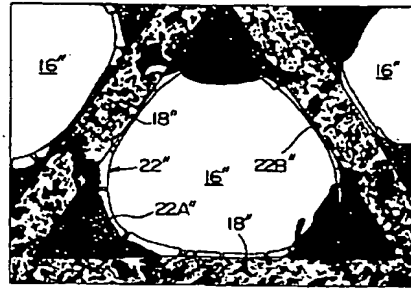


FIG. 3

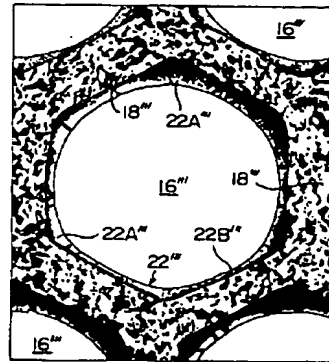


FIG. 4